

对氯苯酚在水环境可吸附有机卤素监测中的应用

窦艳艳,王保勤

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

摘要:选用对氯苯酚固体和市售对氯苯酚标准溶液分别配制成2种可吸附有机卤素(AOX)标准溶液和标准样品进行实验。结果表明,使用对氯苯酚固体配制的AOX标准溶液,其分析曲线和带标分析结果良好,检出限为6.6 μg/L,加标回收率为80.1%~106%;使用市售对氯苯酚标准溶液配制的AOX标准样品,其测定结果均在参考不确定度范围内,加标回收率为94.0%~103%,测定值与真值的相对误差为-6.0%~2.5%。可见,选用对氯苯酚作为标准物质和标准样品应用于环境地表水和工业废水中AOX监测分析的质控过程是可行的。

关键词:质控样;对氯苯酚;可吸附有机卤素;标准样品

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)03-0031-04

Application of P-chlorophenol in Water Environmental Monitoring of Absorbable Organic Halogens

DOU Yan-yan, WANG Bao-qin

(Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: In this study, solid p-chlorophenol and commercially available standard solution and standard sample of p-chlorophenol were used to prepare reference materials in absorbable organic halogens (AOX) determination. The results showed that both the analyzing curve and the reference material's results were satisfactory using the self-prepared AOX standard solution. The detection limit of this method is 6.6 μg/L with spiked recovery ranging from 80.1% to 106%. All the measurements fall into the acceptable limits using the reference material prepared from commercially available standard solution of p-chlorophenol, and the spiked recovery ranged from 94.0% to 103%, the relative error between the measured value and the true value ranging from -6.0% to 2.5%. Therefore, it is feasible to use p-chlorophenol as the reference material for AOX analysis on surface water and industrial waste water.

Key words: Quality control samples; P-Chlorophenol; AOX; Standard sample

0 前言

环境标准样品是国家标准化主管部门批准、发布、授权生产并附有国家标准样品证书的环境样品,其特性量值足够均匀且具可溯源性,并附有规定置信水平的不确定度。标准样品配制后可以根据其配制过程中用到的仪器和量具,以及不同分析单位定值结果,确定其量值范围和不确定度。环境标准样品是环境监测的测量标准,是环境监测过程中质量控制和环境监测结果量值溯源不可缺少的技术工具。随着我国环境保护事业的不断推进,环境标准样品从无到有,在我国环境保护和生态文明

建设过程中发挥着不可替代的技术支撑作用^[1]。但我国的标准样品生产仍存在很多空缺,如《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中涉及的108项中,已有的标准样品只有85种^[2]。

有机卤素是国内外环境科学领域重点关注的三类有机污染物之一,121种优先控制的污染物中,有机卤素占60%,其在环境介质中的浓度、行为和生态风险一直是研究热点。有机卤素中可以被活性炭吸附的部分就是可吸附有机卤素(AOX)。研究人员对世界各地环境中有机卤素的污染进行调查发现,氯酚类化合物在地下水、地表

收稿日期:2020-12-25;修订日期:2021-02-23

基金项目:南京环保科技基金资助项目(201711)

作者简介:窦艳艳(1983—),女,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

水、沉积物中均存在,长江、黄河、珠江、松花江、辽河、海河、淮河和钱塘江等水体均受到滴滴涕、环氧七氯、艾氏剂和氯硝基苯等有机氯化物的污染。目前以 AOX 为指标的地表水监测较少,胡雄星等^[3]测定上海市松浦大桥和自来水中 AOX 质量浓度为 30 ~ 65 $\mu\text{g/L}$ 。姜燕等^[4]研究得到饮用水水源地水中 AOX 质量浓度约为 20 $\mu\text{g/L}$,而消毒后出水的 AOX 质量浓度达到 60 $\mu\text{g/L}$,说明水厂对自来水的加氯消毒过程会大幅度增加水中的 AOX。废水中 AOX 监测集中在制浆造纸、纺织印染、麻纺、农药等行业^[5]。

我国目前有 2 种 AOX 监测方法,《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(GB/T 15959—1995)采用活性炭吸附水中的 AOX,用燃烧炉将活性炭燃烧,将其分解为卤化氢,导入库仑池进行电位滴定,标准物质使用的是氯化钠,用对氯苯酚固体配制贮备液进行加标分析。《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法》(HJ/T 83—2001)的前处理方法同《GB/T 15959—1995》,燃烧生成的卤化氢用碱性吸收液吸收后再用离子色谱法测定,标准物质使用的是无机氟、氯、溴化物。这 2 个标准制定年代较早,在准确度上没有给出具体说明,无质控样测定要求。从近几年分析项目的质控要求看,一般都是以质控样品或者加标测定合格为准确度检查的要求。国际标准 ISO 9562—2004 测定原理与《GB/T 15959—1995》相同,其标准物质除了对氯苯酚外,增加了 2-氯苯甲酸溶液^[6]。国内实验室所用标准溶液多由对氯苯酚固体配制,也有部分使用市售的 2,4,6-三氯苯酚溶液^[7-8]。胡雄星等^[3]研究使用对氯苯酚固体配制标准溶液,柱吸附法回收率为 99.3% ~ 104.2%,方法检出限为 7.07 $\mu\text{g/L}$ 。任丽萍等^[9]使用市售 2,4,6-三氯苯酚标准溶液,分析样品的平均回收率为(100.8 ± 3)% ,精密度变异系数为 2.9% ,最低检出限可达 0.002 mg/L。曹霞霓等^[8]使用市售 2,4,6-三氯苯酚溶液(500 mg/L),测得饮用水中样品的加标回收率为 97.2% ~ 99.5%。

由上可见,目前已用作 AOX 检测的标准物质主要是氯化钠,无机氟、氯、溴化物,对氯苯酚,2,4,6-三氯苯酚等,但对质控标准样品尚未提及。现选择研究中最常用的对氯苯酚固体及市售对氯苯酚标准溶液作为标准物质和标准样品进行实验,为该项目在质控方面的空缺提供参考。

1 实验方法

1.1 试剂与材料

活性炭(碘值 ≥ 1 050,氯化物 < 0.0 015% ,颗粒度约为 100 μm ,用于柱吸附,德国 Analytikjena 公司);硝酸(1.42 g/mL,上海安谱实验科技股份有限公司);硫酸(1.84 g/mL,南京化工试剂股份有限公司);冰乙酸(99.5%,GR)、硝酸钠贮备液(17 g/L)、硝酸钠洗脱液(0.85 g/L)、亚硫酸钠(0.2 mol/L)、明胶,以上均购自国药集团化学试剂有限公司;百里酚(中国惠兴生化试剂有限公司);百里香酚蓝(天津市化学试剂研究所有限公司);氯化氢(12 mol/L,GR,苏州晶瑞化学股份有限公司);对氯苯酚固体(99.5%,GC,天津市光复精细化工有限公司);对氯苯酚标准溶液(5.0 g/L,甲醇体系,不确定度 ± 2.4%,证书 Lot:216091329,有效期至 2026 年 9 月 29 日,美国 AccuStandard 公司);高纯氧气(> 99.999%);实验用水(超纯水机制备,25 $^{\circ}\text{C}$ 下电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。除非另有说明,以上试剂纯度均为分析纯。

1.2 溶液配制

1.2.1 电解溶液配制

溶液 a:量取 200 mL 乙酸到 1 000 mL 容量瓶中,加 500 mL 水,再加入 4 mL 浓硝酸,定容。

溶液 b1:称取 4 g 明胶,边搅拌边加入到 400 mL 水中,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 水中膨胀 3 h。然后在 35 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 左右溶解,得到透明溶液。

溶液 b2:溶解 1.0 g 百里酚和 0.3 g 百里香酚蓝到 500 mL 甲醇中。

溶液 b:b1 溶液冷却到 35 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$,然后在搅拌的情况下,缓慢地将 b1 溶液加入到 b2 溶液中,过滤后转置于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容。

移取 8 mL 溶液 b 到 100 mL 容量瓶中,用溶液 a 补充至刻度,即为电解溶液。

1.2.2 AOX 标准溶液配制

(1) 对氯苯酚固体配制 AOX 溶液。称取 72.5 mg 对氯苯酚固体溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,得到 AOX 标准贮备液(200 mg/L,以 Cl 计);移取 5 mL AOX 标准贮备液(200 mg/L)到 100 mL 容量瓶中,用水定容,得到 AOX 标准溶液(10.0 mg/L);移取 10 mL AOX 标准溶液(10.0 mg/L)到 100 mL 容量瓶中,用水定容,得到 AOX 标准使用液(1.00 mg/L)。用此溶液配制曲线并进行带标分析。

(2)市售对氯苯酚标准溶液配制 AOX 标准样品。将 5.0 g/L 的对氯苯酚(4-氯酚)标准溶液换算为 AOX(以 Cl 计)质量浓度为 $5.0 \div 128.56 \times 35.5 = 1.38$ g/L。将标准溶液稀释,得到 AOX 标准使用液(2.76 mg/L,以 Cl 计)。取不同体积的标准使用液加入 100 mL 纯水中,得到不同浓度的标准样品。

1.3 仪器和设备

multi X 2500 型总有机卤素分析仪、AFU3 型压滤机、石英样品柱(402-880.012),以上均购自德国 Analytikjena 公司;超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.4 分析方法

将制备好的 2 个活性炭石英样品管装入 AFU3 压滤机,取 100 mL 水样,倒入压滤瓶中,加入 2 mL 硝酸钠贮备液,使 pH 值 < 2,用压滤法使水样通过样品管,流量控制在 3 mL/min 以内,然后用 25 mL 硝酸钠洗脱液对样品管进行洗脱,去除无机卤素,取出样品管放置于滤纸上干燥 10 min,待分析。第二个吸附柱的 AOX 值不应超过第一个吸附柱 AOX 值的 10%,否则将水样进行适当稀释。处理好的石英样品管在 950 °C 氧气环境中进行燃烧热解,燃烧过程产生的卤化氢经浓硫酸干燥后,以气体形式进入库仑池,采用微库仑法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 对氯苯酚固体配制的 AOX 标准溶液实验

2.1.1 标准曲线

有机卤素分析仪根据电荷量计算 AOX 含量,内置曲线为 $y = x$,为验证仪器的性能和稳定性,使用对氯苯酚进行曲线和带标分析。向 100 mL 纯水中分别添加 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 和 10.00 mL 的 AOX 标准溶液(10.0 mg/L),得到质量浓度分别为 0.100, 0.200, 0.400, 0.600, 0.800 和 1.00 mg/L 的 AOX 标准溶液系列,标准曲线测定结果见表 1。

按照 1.4 分析方法将 6 个浓度的对氯苯酚标准溶液测量值与已知值做线性回归,方程为 $y = 0.95x + 0.001$, $R = 0.9996$,回收率为 92.6% ~ 98.1%,测定值与真值的相对误差为 -7.3% ~ -1.8%。

表 1 AOX 溶液标准曲线测定结果

$\rho(\text{AOX 标准溶液}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{AOX 测定结果}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	相对误差/%
0.100	0.096	95.6	-4.0
0.200	0.191	95.3	-4.5
0.400	0.371	92.6	-7.3
0.600	0.589	98.1	-1.8
0.800	0.757	94.6	-5.4
1.00	0.946	94.6	-5.4

2.1.2 带标分析

对氯苯酚标准溶液进行样品前处理步骤全程序带标分析,结果见表 2。《GB/T 15959—1995》要求每次分析工作范围内的氯化钠标准溶液,其实测值与已知值之差应 < 10%。现使用对氯苯酚经燃烧炉全程序分析,测定相对误差的绝对值都 < 10%。

表 2 AOX 溶液带标分析结果

$\rho(\text{AOX 标准溶液}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{AOX 测定结果}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/ %
0.100	0.104	4.0
0.100	0.103	3.0
0.100	0.105	5.0
0.100	0.092	-8.0
0.100	0.091	-9.0
0.100	0.096	-4.0
0.100	0.108	8.0
0.100	0.108	8.0

2.1.3 检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)中检出限计算的相关规定,在空白实验中检测出目标物质,按照样品分析的全部步骤,重复 $n(\geq 7)$ 次空白实验,将各测定结果换算为样品中的浓度,计算 n 次平行测定的标准偏差(S),计算得出方法检出限为 6.6 $\mu\text{g/L}$ (表 3)。

表 3 检出限测定结果($n = 7$)

编号	1	2	3	4	5	6	7	S
$\rho(\text{空白 AOX}) /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	22.5	20.5	25.8	22.3	23.5	24.4	26.4	2.1

2.1.4 实际样品加标回收实验

选取较清澈的地表水样和污水处理厂出水,对 AOX 标准溶液进行 7 次平行加标回收实验,结果见表 4。地表水加标回收率为 90.7% ~ 106%,均

值为 98.9%；污水处理厂出水加标回收率为 80.1% ~ 106%，均值为 94.4%，地表水加标回收结果较污水处理厂出水略高。

表 4 实际样品 AOX 加标实验 ($n=7$)

样品	$\rho(\text{样品}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{加标样品}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{加标量}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
地表水	0.043 5	0.139	0.100	95.7
	0.037 2	0.139	0.100	102
	0.037 1	0.144	0.100	106
	0.041 3	0.145	0.100	103
	0.035 4	0.130	0.100	94.2
	0.037 4	0.139	0.100	101
	0.041 4	0.132	0.100	90.7
污水处理 厂出水	0.435	0.646	0.200	106
	0.480	0.641	0.200	80.1
	0.501	0.690	0.200	94.4
	0.479	0.670	0.200	95.8
	0.530	0.740	0.200	105
	0.505	0.691	0.200	93.2
	0.491	0.663	0.200	86.4

2.2 市售对氯苯酚标准溶液配制的 AOX 标准样品实验

向 100 mL 纯水中分别加入 1.00, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00, 5.00 和 10.00 mL 市售对氯苯酚标准溶液配制的 AOX 标准使用液 (2.76 mg/L, 以 Cl 计), 得到不同质量浓度的 AOX 标准样品。按照 1.4 分析方法测定活性炭柱中 AOX 质量浓度, 结果见表 5。

表 5 标准样品不同加入量对应的 AOX 测定结果 ($n=7$)^①

V(AOX 标准使用液)/mL	$\rho(\text{AOX 标准样品}) /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	参考不 确定度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{AOX 测定值}) /$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收 率/%	相对误 差/%
1.00	27.6	± 0.7	28.3	103	2.5
2.00	55.2	± 1.3	56.5	102	2.4
2.50	69.0	± 1.7	69.5	101	0.7
3.00	82.8	± 2.0	77.8	94.0	-6.0
4.00	110	± 2.6	104	94.0	-5.5
5.00	138	± 3.3	134	96.9	-2.9
10.0	276	± 6.6	270	97.8	-2.2

①参考不确定度 = $\pm 2.4\% \times \rho(\text{AOX 标准样品})$ 。

由表 5 可见, 7 个标准样品的分析结果都在参考不确定度范围内, 回收率为 94.0% ~ 103%, 测定值与真值的相对误差为 -6.0% ~ 2.5%。

3 结语

使用对氯苯酚固体配制的 AOX 标准溶液, 带标分析结果良好, 检出限为 6.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 测定质量浓度为 0.035 4 ~ 0.530 mg/L 的实际样品, 其加标回收率为 80.1% ~ 106%; 使用市售对氯苯酚标准溶液配制的 AOX 溶液系列标准样品进行实验, 测定结果都在参考不确定度范围内, 测定值与真值的相对误差为 -6.0% ~ 2.5%。故选用对氯苯酚作为标准物质和标准样品应用于环境地表水和工业废水中 AOX 监测分析过程的质控是可行的, 能有效保证环境水样测定的精确度, 具备良好的推广应用价值。

[参考文献]

- [1] 莫绍焜, 龙慧琴. 标准样品在环境监测应用中的问题探讨[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(5): 225 - 226.
- [2] 孙自杰, 刘涛, 田洪海. 环境标准样品发展现状及对策建议[J]. 化学试剂, 2015, 37(10): 951 - 956.
- [3] 胡雄星, 张文英, 韩中豪, 等. 水样中可吸附有机卤化物(AOX)的测定[J]. 中国环境监测, 2006(3): 15 - 17.
- [4] 姜燕, 刘燕, 汤洁. 饮用水中可吸附有机卤化物的测定及其处理研究[J]. 北方环境, 2013, 25(8): 88 - 90.
- [5] 申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 等. 印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3304 - 3310.
- [6] ISO. Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX); ISO 9562 - 2004 [S]. 2004.
- [7] 沈锦玉, 朱红梅, 孙杰. 振荡提取 - 离子色谱法测定纺织品中 AOX 含量的方法探讨[J]. 纺织科技进展, 2018(4): 33 - 36.
- [8] 曹霞霓, 张立尖, 张青. 微库仑法测定水中可吸附有机卤素的改进[J]. 中国给水排水, 2007(4): 79 - 82.
- [9] 任丽萍, 宋玉芳, 周启星. 微库仑法测定环境水体中可吸附有机卤化物[J]. 农业环境保护, 2002(2): 166 - 168.